

10/073,225

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-035649

[ST.10/C]:

[JP 2001-035649]

出 願 人

Applicant(s):

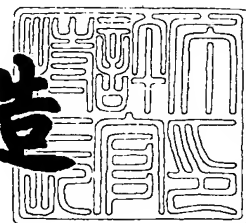
株式会社クラレ

RECEIVED
MAY 16 2002
TC 1700

2002年 1月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3001103

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00835HP00

【提出日】 平成13年 2月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/00
B01J 37/04

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町 2 - 2 8 株式会社クラレ
内

【氏名】 時任 康雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粉末状の担体と、粉末状又は溶融状の金属水酸化物の混合物を加熱乾燥して得た複合体。

【請求項 2】 該担体が多孔質体である請求項 1 記載の複合体。

【請求項 3】 該多孔質体が耐熱性無機物である請求項 2 記載の複合体。

【請求項 4】 該耐熱性無機物が、シリカ又はアルミナである請求項 3 記載の複合体。

【請求項 5】 該担体が炭素質材料である請求項 1 記載の複合体。

【請求項 6】 該炭素質材料が、石炭もしくは石油ピッチの不融化物又は活性炭である請求項 5 記載の複合体。

【請求項 7】 該金属水酸化物が、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムである請求項 1 記載の複合体。

【請求項 8】 混合前の担体の平均粒径が 0.1 mm 以下であり、金属水酸化物の平均粒径が 1 mm 以下である請求項 1 ～ 7 いずれかに記載の複合体。

【請求項 9】 担体と金属水酸化物との混合割合が、担体 100 重量部に対して金属水酸化物が 1 ～ 1000 重量部である請求項 1 ～ 8 いずれかに記載の複合体。

【請求項 10】 該複合体がオレフィンの異性化反応用の触媒である請求項 1 ～ 9 いずれかに記載の複合体。

【請求項 11】 該複合体がアルコール類の酸化反応用の触媒である請求項 1 ～ 9 いずれかに記載の複合体。

【請求項 12】 粉末状の担体と粉末状の金属水酸化物を混合し、ガス気流下又は減圧下、低温で加熱し、乾燥させる複合体の製造方法。

【請求項 13】 該ガスが空気又は不活性ガスである請求項 12 記載の複合体の製造方法。

【請求項 14】 該低温が 80℃ 以上 200℃ 未満の温度である請求項 12 又は 13 に記載の複合体の製造方法。

【請求項 15】 該低温が 2 0 0℃以上 4 0 0℃未満の温度である請求項 1 2 又は 1 3 に記載の複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接着剤、洗浄剤、石鹼添加剤、触媒、酸性物質吸着剤、活性炭原料、脱臭剤原料、電極原料、浄水剤原料などに有用な担体と金属水酸化物からなる複合体とその製造方法に関する。本発明の複合体は触媒としても有用であり、各種触媒反応に好適に使用される。

【0 0 0 2】

【従来技術】

従来、シリカ、アルミナなどの耐熱性無機物と活性炭素とを緊密化し、強度及び活性に優れる触媒とした酸化触媒の製造方法が知られている（特開昭 4 9 - 1 2 3 4 9 0 号公報）。この触媒は、好ましくは平均粒子径 1 0 0 0 Å ~ 1 . 0 m m の耐熱性無機物質粒子と、好ましくは 1 0 0 Å ~ 1 . 0 m m の炭素粉末を 5 0 0℃ ~ 1 0 0 0℃ の温度で不活性ガスの気流下で炭化处理して得られるものであり、排煙脱硫のための二酸化硫黄の酸化、フェノール類の酸化、水溶液中での Fe^{2+} の酸化、アルコール類の酸化脱水素用に使用されることが記載されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、さらに活性を増大させたり、例えば、オレフィンの異性化反応など他の用途への拡張を図るために、上記公報に開示された情報をもとに金属水酸化物を添加しても、思った程の効果は発現しない。一方、担体と無機物とを混合して複合化する方法として、担体に金属水酸化物の水溶液などを加え、その後溶媒を蒸発乾固する方法が知られており（触媒学会編「触媒講座別巻触媒実験ハンドブック」（1 9 8 6）1 1 巻 p. 1 5 参照）、この方法を応用して調製すると、使用した金属水酸化物の性状を示し、水分の影響を受けやすいため、保存安定性が著しく悪く、調製が煩雑でもある。また、期待した程の触媒活性は得られない。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、担体と金属水酸化物からなる複合体と、製造が容易なその製造方法を提供すること、及び該複合体を用いた触媒反応を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討し、本発明に至った。すなわち、本発明は、粉末状の担体と、粉末状又は熔融状の金属水酸化物の混合物を加熱乾燥して得た複合体である。また、本発明のもう一つの発明は、粉末状の担体と、粉末状又は熔融状の金属水酸化物を混合し、低温で加熱して湿潤化し、ガス気流下又は減圧下で乾燥する複合体の製造方法である。本発明による複合体は、オレフィンの異性化反応やアルコール類の酸化反応のような触媒反応に好適に使用することができる。

【0006】

例えば、オレフィンの異性化触媒としては、従来、p-トルエンスルホン酸と酢酸の混合物が知られているが（例えば、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ（J. Chem. Soc., ）、82（1960）（米）p. 1750参照）、この触媒を使用してオレフィンを異性化すると、オレフィンのオリゴメリゼーションは避け難く、収率が低い。また、オレフィンの異性化触媒として、エチレンジアミンとエチレンジアミンカリウムアミドの混合物など塩基触媒を使用することも知られているが（例えば、オーガニック シンセシス、65（1986）（米）p. 224参照）、この方法では、刺激性が高いジアミンを使用するため、危険性が高いなどの問題がある。

【0007】

一方、カルボニル化合物を水素受容体として用いるアルコール類の酸化触媒としては、①アセトンの水素受容体にトリ-tert-ブトキシアルミニウムを触媒に使用する方法（例えば、ジャーナル オブ ケミカル ソサイエティ（J. Chem. Soc., ）、44（1938）（米）p. 175参照）、②ベンゾフェノンの水素受容体にtert-ブトキシカリウムを触媒に使用する方法（例えば、ジャーナル

オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.,) 1 0 4 (1 9 8 2) (米) p. 1 0 5 4 参照)、③ベンゾフェノン在水素受容体に水素化カリウムを触媒に使用する方法 (例えば、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.,) 1 0 4 (1 9 8 2) (米) p. 1 0 5 4 参照)、④ベンズアルデヒドを水素受容体にジシクロペンタジエンジルコニウムジヒドリドを触媒に用いる方法 (ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー 5 1 (1 9 8 6) (米) p. 2 4 0 参照) が知られているが、①～④の触媒は何れも水分の管理が難しく、触媒の保存が難しい。また、③のような水素化金属では溶媒中の水分によって発火の可能性があり危険性が高い。さらに、①の方法では、反応終了時に水を添加すると水酸化アルミニウムゲルが生成し、反応の後処理が非常に困難になる問題がある。さらに、④の触媒は非常に高価である。

【0 0 0 8】

しかしながら、本発明の複合体によれば、オレフィンの異性化反応において、上述したようなオリゴメリゼーションを避けることができるので、収率が高く、安全性の点でも優れており、一方、アルコール類の酸化反応においても、上述したような触媒の保存、安全性、反応の後処理などの問題もない。

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる担体としては、所謂一般に担体として使用されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば多孔質体が好ましく使用される。このような多孔質体のなかでも、耐熱性無機物及び炭素質材料が好ましい。耐熱性無機物の具体例としては、シリカゲル、アルミナ、シリカアルミナ、酸化チタン、マグネシア、酸化ジルコニウムなどを挙げることができるが、シリカ又はアルミナが好ましい。炭素質材料としては、加熱することにより炭化するものであればとくに限定はなく、例えば、石炭系又は石油系ピッチの不融化物、コークス不融化物、熱硬化性樹脂、活性炭などを挙げることができる。なかでも、石炭系又は石油系ピッチの不融化物、活性炭が好ましい。特に活性炭を使用した場合、さらに処理して比表面積を大きくすることにより、脱臭剤、浄水剤、吸着剤、電池電極、

キャパシタ電極など用途を広げることができる。これらの担体の形状としては、平均粒径が 0.1 mm 以下のものを使用するのが好ましい。

【0010】

本発明に使用する金属水酸化物としては、一般に市販されている金属水酸化物を使用することができる。このような金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウムなどを挙げるができるが、操作性の観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを使用するのが好ましい。金属水酸化物の形状としては、親和性の観点から、平均粒径が 1 mm 以下のものを使用するのが好ましい。

【0011】

本発明において、担体と金属水酸化物は混合されて複合体を形成するが、混合前の担体の平均粒径は、0.1 mm 以下とするのが親和性の点で好ましく、金属水酸化物の平均粒径は 1 mm 以下とするのが同様の理由で好ましい。また、金属水酸化物は、担体と混合する前に予め溶解させて使用しても良い。担体と金属水酸化物との混合割合は、担体の性質によっても異なるが、担体 100 重量部に対して 1 重量部～1000 重量部、操作性の観点からは、10 重量部～500 重量部、より好ましくは 50 重量部～400 重量部の範囲で混合するのが望ましい。

【0012】

本発明の複合体は、好ましくは次のようにして製造される。まず、粉末状の担体と粉末状の金属水酸化物を混合し、ガス気流下又は減圧下で低温で加熱する。このように、担体と金属水酸化物を粉末として微細化しておくことにより、低温で容易に湿潤化する。かかる湿潤化はガス気流下又は減圧下で行われるので同時に乾燥も行われ、本発明の複合体を得ることができる。ガスとしては、空気又は不活性ガスを使用するのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどが使用される。空気と不活性ガスを混合して使用してもよい。

【0013】

本発明の複合体は、後述する実施例で明らかなように、各種触媒反応に優れた活性を示す。この理由を必ずしも明確に説明することはできないが、担体と金属

水酸化物を粉末化することによって溶融温度を低下させることができ、その結果、金属水酸化物が別の形態に変化、且つ担体表面に均一に分散し、高活性に寄与していることが推察される。

【 0 0 1 4 】

本発明において混合物を加熱する温度は、あまり低いと、活性の発現がそれ程大きくないので、80℃以上で実施するのが好ましい。また、200℃以上で実施すると、本発明の複合体をオレフィンの異性化触媒として使用した場合、触媒活性が低下することがある。一方、本発明の複合体をアルコール類の酸化反応の触媒として使用する場合は200℃を越えてもよいが、400℃を越えると、この場合も触媒活性が低下する傾向がある。

【 0 0 1 5 】

本発明は、加熱と同時に乾燥を行うことを特徴とする。即ち、窒素、アルゴンなどの不活性気体や空気を使用して乾燥する。その際の気流の速度としては、担体と金属水酸化物の混合物100重量部に対して、1 mL（ミリリットル）／分～100 L（リットル）／分の範囲で実施するのが好ましく、乾燥の効果、経済性を考慮すると、100 mL／分～50 L／分、より好ましくは、500 mL／分～20 L／分の範囲で実施するのが好ましい。気流中にはある程度の水分を含んでいてもよいが、水分量としては、21℃における相対湿度が60以下が好ましく、乾燥の効率を考慮して50以下がより好ましい。前述したように、本発明では、ガス気流下だけでなく減圧下での乾燥も可能であり、減圧下の圧力としては、通常70 kPa以下であるが、乾燥の効率を考慮して、40 kPa以下で実施するのがより好ましい。更に、本発明では、80℃以上400℃未満の範囲で、気流下による乾燥と減圧下による乾燥の2通りを組合わせて実施することも可能である。

【 0 0 1 6 】

本発明によって得られた複合体は、オレフィンの異性化触媒として効果的に機能する。このようなオレフィンとしては、1-ブテン、シス、トランス-2-ブテン、1-ペンテン、E, Z-2-ペンテン、1-ヘキセン、E, Z-2-ヘキセン、1-オクテン、E, Z-2-オクテン、E, Z-3-オクテン、2, 3-

ジメチル-1-ブテン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、1-メチル-1-シクロヘキセン、1-メチル-2-シクロヘキセン、1-エキソメチレンシクロヘキセン、1-フェニル-1-プロペン、3-フェニル-1-プロペン、E, Z-1-フェニル-1-ブテン、E, Z-1-フェニル-2-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、3, 4-ジヒドロフラン、2, 5-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン、4-メチル-3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン、4-メチル-3, 6-ジヒドロ-2H-ピランなどを挙げることができる。

【0017】

本発明の複合体をオレフィンの異性化反応の触媒として使用する場合、複合体の量としては、特に限定されないが、通常オレフィン100重量部に対して、0.01重量部～100重量部の範囲、経済性、操作性、反応速度を考慮して、0.1重量部～10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

【0018】

本発明の複合体を、カルボニル化合物を水素受容体とするアルコール類の酸化反応の触媒として使用する場合、アルコール類としては、イソプロパノール、2-ブタノール、2-オクタノール、シクロヘキサノール、1-フェニル-1-エタノール、ベンズヒドロールなどの2級アルコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、プレノール、2-シクロペンテン-1-オール、2-シクロヘキセン-1-オール、ネロール、ゲラニオール、2, 7-オクタジエン-1-オール、けい皮アルコールなどの第1級アリルアルコール類、2-ヒドロキシテトラヒドロフラン、2-ヒドロキシテトラヒドロピラン、4-メチル-2-ヒドロキシテトラヒドロピランなどの環状ヘミアセタール類などを挙げることができる。

【0019】

水素受容体としてのカルボニル化合物としては、トリメチルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゾフェノンなどのケトン類を使用することが出来る。

【0020】

アルコール類の酸化反応を実施するには、水素受容体としてのカルボニル化合

物とアルコール類の混合比としては、アルコール類 1 0 0 重量部に対して、カルボニル化合物 1 ~ 1 0 0 0 0 部の範囲で実施するのが好ましく、酸化の効率、反応の容積効率を考慮すると、5 0 ~ 5 0 0 0 重量部の範囲、より好ましくは 1 0 0 ~ 3 0 0 0 重量部の範囲で実施するのが好ましい。

【0 0 2 1】

本発明で酸化に使用する複合体の量としては、特に限定されないが、アルコール類 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 0 1 ~ 1 0 0 重量部の範囲、経済性、操作性、反応速度の観点から、0 . 0 1 ~ 1 0 重量部の範囲で使用するのが好ましい。

【0 0 2 2】

本発明では、溶媒は必ずしも必要ないが、反応を阻害しない範囲で使うことができる。このような溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。このような溶媒は、オレフィン 1 0 0 重量部に対して 1 重量部 ~ 1 0 0 0 0 重量部の範囲、容積効率、操作性、経済性を考慮して、5 重量部 ~ 5 0 0 重量部の範囲で使用するのが好ましい。

【0 0 2 3】

オレフィンの異性化反応及びアルコール類の酸化反応は、用いるオレフィンやアルコールの種類によっても異なるが、通常、3 0 °C ~ 2 0 0 °C の範囲で実施される。反応圧力としては、通常常圧で実施されるが、減圧下で実施することも可能である。反応方式としては、攪拌槽を使用してバッチ式で実施することも可能であるが、固定床、分散床による異性化蒸留形式など連続式で実施することも可能である。以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0 0 2 4】

【実施例】

実施例 1 : 複合体 1 の調製

4 口セパラブル 1 0 0 m L フラスコに、攪拌器、温度計、気体導入管を装着し、シリカゲル（メルク社製 S i 6 0）1 0 g 及び平均粒径 1 m m 以下に粉碎し

た95%水酸化カリウム10gを投入し、ドライ窒素をフラスコ内に導入管より200mL/分で導入した。120℃に加熱したオイルバスで加熱を開始し、ゆっくりと攪拌しながら(回転数50rpm)120℃まで昇温した。120℃に到達後、10℃/分で昇温し、180℃まで加熱した。180℃で更に1時間加熱、乾燥し、室温まで冷却して複合体を得た。

【0025】

実施例2：複合体2の調製

4口セパラブル100mLフラスコに、攪拌器、温度計、気体導入管を装着し、活性炭(クラレケミカル製PW)10g及び平均粒径1mm以下に粉碎した95%水酸化カリウム10gを投入し、ドライ空気(21℃、相対湿度20)をフラスコ内に導入管より200mL/分で導入した。120℃に加熱したオイルバスで加熱を開始し、ゆっくりと攪拌しながら(回転数50rpm)120℃まで昇温した。120℃に到達後、10℃/分で昇温し、180℃まで加熱した。180℃で更に1時間加熱、乾燥し、室温まで冷却して複合体を得た。

【0026】

実施例3：理複合体3の調製

3口セパラブル100mLフラスコに、攪拌器、温度計を装着し、アルミナ(日揮社製N611N)10g及び平均粒径1mm以下に粉碎した95%水酸化カリウム20gを投入し、系内を20kPaまで減圧した。120℃に加熱したオイルバスで加熱を開始し、ゆっくりと攪拌しながら(回転数50rpm)120℃まで昇温した。120℃に到達後、10℃/分で昇温し、190℃まで加熱した。190℃で更に2時間加熱、乾燥し、室温まで冷却して複合体を得た。

【0027】

実施例4：複合体4の調製

3口セパラブル100mLフラスコに、攪拌器、温度計、気体導入管を装着し、石炭ピッチ(アドケムコ社製MPM-BL)10g、平均粒径1mm以下に粉碎した95%水酸化カリウム15gを取り、系内を20kPaまで減圧した。120℃に加熱したオイルバスによって加熱を開始し、ゆっくりと攪拌しながら(回転数50rpm)120℃まで昇温した。120℃に到達後、10℃/分で

昇温し 180℃まで加熱した。180℃で更に3時間加熱、乾燥し室温まで冷却して複合体を得た。

【0028】

実施例5：複合体5の調製

実施例1において、120℃まで昇温した後、10℃/分で昇温し、250℃まで加熱し、250℃で更に1時間加熱、乾燥し、室温まで冷却して複合体を得た。

【0029】

実施例6：複合体6の調製

実施例2において、120℃まで昇温した後、10℃/分で昇温し、280℃まで加熱し、280℃で更に1時間加熱、乾燥し、室温まで冷却して複合体を得た。

【0030】

実施例7：複合体7の調製

実施例4において、120℃まで昇温した後、10℃/分で昇温し、280℃まで加熱した。加熱源をオイルバスからソルトバスに変更し、さらに360℃まで昇温し、380℃で1時間加熱、乾燥し、室温まで冷却して複合体を得た。

【0031】

実施例8：2，3-ジメチル-2-ブテンの異性化反応1

100mL三つ口フラスコに、2，3-ジメチル-2-ブテン50g及び実施例1で調製した複合体0.5gを投入し、これに、20cmヘリパックを充填し、還流ヘッド、温度計を備えた蒸留塔を装着し、系内を窒素で置換した。84℃に加熱し、塔頂温度57℃の留出液を捕集した。反応時間8時間で、全量留出し、純度99.3%の2，3-ジメチル-1-ブテン49.1gを回収した。

【0032】

実施例9：2，3-ジメチル-2-ブテンの異性化反応2

100mL三つ口フラスコに、2，3-ジメチル-2-ブテン50g及び実施例2で調製した複合体0.5gを投入し、これに、20cmヘリパックを充填し、還流ヘッド、温度計を備えた蒸留塔を装着し、系内を窒素で置換した。84℃

に加熱し、塔頂温度 57℃ の留出液を捕集した。反応時間 4 時間で、全量留出し、純度 99.7% の 2,3-ジメチル-1-ブテン 48.3 g を回収した。

【0033】

実施例 10 : 4-メチル-3,6-ジヒドロ-2H-ピランの異性化反応 1

100 mL 三つ口フラスコに、4-メチル 3,6-ジヒドロ-2H-ピラン 70 g 及び実施例 3 で調製した複合体 1.0 g を投入し、これに、20 cm ヘリパックを充填し、還流ヘッド、温度計を備えた蒸留塔を装着し、系内を窒素で置換した。120℃ に加熱し、塔頂温度 98℃ の留出液を捕集した。反応時間 12 時間で、全量留出し、純度 93.7% の 4-メチレン-2H-ピラン 66.3 g を回収した。

【0034】

実施例 11 : 4-メチル-3,6-ジヒドロ-2H-ピランの異性化反応 2

100 mL 三つ口フラスコに、4-メチル-3,6-ジヒドロ-2H-ピラン 60 g 及び実施例 4 で調製した複合体 1.2 g を投入し、これに、20 cm ヘリパックを充填し、還流ヘッド、温度計を備えた蒸留塔を装着し、系内を窒素で置換した。120℃ に加熱し、塔頂温度 98℃ の留出液を捕集した。反応時間 12 時間で、全量留出し、純度 94.1% の 4-メチレン-2H-ピラン 57.8 g を回収した。

【0035】

実施例 12 : プレノールの酸化反応 1

300 mL 三つ口フラスコに、トルエン 150 g、プレノール 5 g、実施例 5 で調製した複合体 1.5 g 及びベンゾフェノン 30 g を投入し、60℃ で 3 時間攪拌した。3 時間後、室温まで冷却し、ガスクロマトグラフィー（島津製 GC-14A カラム G-100 化学品検査協会製 70℃ ~ 210℃ 5℃/分昇温）で分析したところ、プレノールの転化率は 68 モル%、セネシオンアルデヒドへの選択率は 88 モル%であった。

【0036】

実施例 13 : プレノールの酸化反応 2

300 mL 三つ口フラスコに、トルエン 150 g、プレノール 5 g、実施例 6

で調製した複合体 1. 2 g 及びベンゾフェノン 3 0 g を投入し、6 0 °C で 3 時間攪拌した。3 時間後、室温まで冷却し、ガスクロマトグラフィー（島津製 GC-1 4 A カラム G-1 0 0 化学品検査協会製 7 0 °C ~ 2 1 0 °C 5 °C / 分昇温）で分析したところ、プレノールの転化率は 7 7 モル%、セネシオンアルデヒドへの選択率は 9 1 モル%であった。

【 0 0 3 7 】

実施例 1 4 : 2-シクロヘキセン-1-オールの酸化反応

3 0 0 m l 三口フラスコに、トルエン 1 5 0 g、2-シクロヘキセン-1-オール 5 g、実施例 3 で調製した複合体 1. 2 g 及びベンズアルデヒド 2 0 g を取り、6 0 °C で 2 時間攪拌した。3 時間後、室温まで冷却し、ガスクロマトグラフィー（島津製 GC-1 4 A カラム G-1 0 0 化学品検査協会製 7 0 °C ~ 2 1 0 °C 5 °C / 分昇温）で分析したところ、2-シクロヘキセン-1-オールの転化率は 6 9 モル%、シクロヘキセノンへの選択率は 9 3 モル%であった。

【 0 0 3 8 】

比較例 1

実施例 1 において、温度を 7 0 °C として複合体を得た。該複合体を使用して実施例 8 と同様に 2, 3-ジメチル-2-ブテンの異性化反応を行ったところ、回収した 2, 3-ジメチル-1-ブテンは純度 9 8. 2 % で 2 1. 2 g であった。

【 0 0 3 9 】

比較例 2

実施例 5 において、活性炭及び水酸化カリウムを粉末化せず、約 3 m m の破碎状として使用し、複合体を得た。該複合体を使用し、実施例 1 2 と同じようにプレノールの酸化反応を行ったところ、プレノールの転化率は 6 モル%、セネシオンアルデヒドへの選択率は 1 2 モル%であった。

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】

本発明により、担体と金属水酸化物との混合物からなる複合体を提供することができる。本発明の複合体は、製造が容易で、かつ触媒活性が高いので、オレフ

インの異性化反応やアルコール類の酸化反応に好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造が容易で、触媒活性に優れる複合体を提供すること。

【解決手段】 粉末状の担体と粉末状の金属水酸化物の混合物を加熱乾燥して得た複合体により上記課題を達成することができる。このような複合体は、オレフィンの異性化反応やアルコール類の酸化反応の触媒として好適に使用することができる。粉末状の担体と、粉末状又は溶融状の金属水酸化物を混合し、低温で加熱して湿潤化し、ガス気流下又は減圧下で乾燥させることによって製造することができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名	株式会社クラレ